

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-69624

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 02 F 1/35

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7246-2K

⑬ 公開 平成4年(1992)3月4日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑭ 発明の名称 非線形光学材料

⑯ 特 願 平2-183637

⑰ 出 願 平2(1990)7月10日

⑱ 発 明 者 八 月 朔 日 猛 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内

⑲ 発 明 者 鈴 木 敏 夫 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内

⑳ 発 明 者 宮 田 清 蔵 東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

㉑ 出 願 人 宮 田 清 蔵 東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

㉒ 出 願 人 緒 方 直 哉 東京都杉並区阿佐谷北6丁目29番6号

㉓ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 高畑 正也

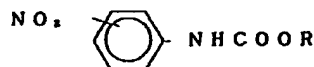
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非線形光学材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 下記の化学式で表されるニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体からなることを特徴とする非線形光学材料。



但し、上式において、Rはアルキル基または重水素置換されたアルキル基からなる群より選ばれた基を指すものとする。

2. 化学式中の基Rが、メチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基またはtert-プロピル基である請求項1記載の非線形光学材料。

3. 化学式中の基Rが、エチル基である請求項1記載の非線形光学材料。

4. 化学式中の基Rが、iso-プロピル基である請求項1記載の非線形光学材料。

5. 化学式中の基Rが、n-ブチル基である請求項1記載の非線形光学材料。

6. 化学式中の基Rがiso-ブチル基である請求項1記載の非線形光学材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、可視域における透明性がよく、二次の非線形光学効果の大きい反転対称中心のない結晶を形成することができる有機質の非線形光学化合物に関する。

(従来の技術)

非線形光学効果とは、非常に強い光が物体を透過するとき、光の電場によって物質が分極し、この誘起分極による光高調波の発生や、入射した光自身が変化する現象をいう。

この現象は、レーザーの発明以前から知られていたものであるが、多くはレーザー光の出現によ

って注目されるようになった。特に最近、光機能素子への応用が注目されている光高調波発生、光パラメトリック発振・増幅、光位相共役、光双安定などの現象説明はレーザーの発明に負うところが大きい。これらの非線形光学効果は、赤外光の可視光、紫外光への変換、光増幅、光スイッチ、光変調、光信号などの無歪伝送などへの応用が可能である。非線形光学効果素子は、今後ますます需要が増大する光情報処理、光通信の分野で鍵を握る機能材料として位置づけされている。

従来、非線形光学効果を示す物質として、例えば、リン酸2水素カリウム(KDP)、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)、 $\beta$ -ホウ酸バリウム(BBO)などが研究され、一部は素子材料として実用化されている。しかし、非線形光学効果を示す物質は無機誘電体化合物に限られるものでなく、有機化合物の中にも見い出されている。しかも有機化合物の非線形光学作用は、分子内に非局在化している $\pi$ 電子の移動によって生じるため、原子核に強く束縛され格子振動に制約がある無機誘電

体の $\sigma$ 電子に比べて、誘起分極は遙かに速く大きい。実際、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)は、ニオブ酸リチウムの2000倍以上の性能指数を示す〔B.P.LEVINE et al., J. Apply. Phys., Vol. 50, 2523(1979)〕。

このようなことから、非線形光学効果の中でも光機能素子としての応用が最も早く期待されている二次の非線形光学効果、特に光第二高調波発生(SHG)の実用化研究が有機化合物を対象に精力的に進められており、例えば、MNA(特開昭55-500960号公報)、ニトロピリジノン-1-オキシド誘導体(特開昭56-92870号公報、同56-94333号公報)等の物質が非線形光学化合物として既に提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

有機化合物において、二次の非線形光学効果を高めるには分子の双極子モーメントを大きくすればよく、そのためには分子内に電子供与性基と電子吸引性基を導入することが有効であることは良く知られている。

3

しかし、この点には重要な未解決の課題が残されている。即ち、反転対称中心のない結晶でなければならないことである。ところが分子内に大きな双極子モーメントを持つ有機化合物は、結晶化する場合に互いの双極子モーメントを打ち消し合うように配置する結果、分子としては大きな二次の超分子分極率 $\beta$ をもちながら結晶あるいは分子集合体としては反転対称中心があるため二次の非線形光学効果を示さないことがある。また、大きな分子内電荷移動のため近紫外から可視域に電子遷移吸収が存在し、光学材料として重要な透明性を損なうことにもつながる。実際にこのような有機化合物は非常に多い。

従って、二次の非線形光学効果を主眼とする有機非線形光学化合物を開発するに当たっては、透明性を損なわずに、分子として充分大きな超分子分極率 $\beta$ を持ち、反転対称中心のない良質な結晶が容易に得られるような化合物を合成することが重要な課題である。

電子吸引性基と電子供与性基を配する芳香族化

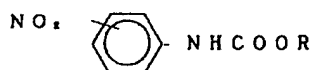
4

合物の二次の超分子分極率 $\beta$ と透明性との関係、対称性の改質について鋭意検討した結果、ある種のニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体は大きな二次の超分子分極率 $\beta$ を持ち、結晶や分子集合体を形成した際に反転対称中心を持たないこと、さらに近紫外から可視域に於ける透明性を著しく改良しうることを確認して本発明の開発に至ったものである。

本発明の目的とするところは、可視域における透明性がよく、二次の非線形光学効果の大きい反転対称中心のない結晶を形成することができる有機質の非線形光学材料を提供するところにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するための本発明による非線形光学材料は、下記の化学式で表されるニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体からなることを構成上の特徴とする。



上記化学式のニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体は、例えばニトロフェニルイソシアナートを、酸 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$  など) あるいは塩基 ( $\text{Et}_3\text{N}$ 、ピリジン、 $\text{AcONa}$  など) を触媒として、Rに相当するアルコール溶媒中で反応させることによって得られる。

得られたニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体は、粉末状態でNd:YAGレーザー ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) を照射すると、著しく強い緑色の第二高調波を発生する。更に単結晶状態では、広範囲に及んで位相整合可能であり、粉末を遙かに越える強度の第二高調波を発生するものも存在する。

一般に、結晶中の基本波と高調波の伝播定数は一致しないため結晶状態での高調波発生は難しい、これが一致することを位相整合といい、この位相整合がとれないと高調波の発生を観測することは

7

#### (実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

##### 実施例 1

4-ニトロフェニルイソシアナート 8.0g (60 mmol)、触媒量のジラウリル酸 n-ブチルすず (2 mmol) をメタノール、テトラヒドロフラン 1:1 混合溶媒に溶解し水浴中 50℃ に保ち、約 4 時間攪拌反応させた。反応終了後、濃縮析出した反応物を水、ヘキサンにて洗浄後、減圧下 50℃ で乾燥して 4-ニトロフェニルカルバミン酸メチルエステルを得た。

##### 実施例 2~8

上記の製法に従い、R が異なる各種の 4-ニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体を合成した。

上記の各非線形光学化合物を粒径 60~100  $\mu\text{m}$  に調製した試料をスライドガラスに挟み、これに Q スイッチ付き Nd:YAG レーザーによる 10 nsec のパルス照射し、試料より発生した第二高調波の強度を測定した。SHG 強度は、尿素を 1 とした相対

できない。

また、粉末状態で白色または乳白色、単結晶状態で無色透明であり、カットオフ波長は大幅に短波長シフトしている。

基本波が 1~1.2  $\mu\text{m}$  の赤外光の場合、C-H の伸縮振動の倍音吸収と重なって基本波が吸収され、熱振動に転化することがある。従って、基本波の強度が強いときは結晶の温度が上がり位相整合条件が変わったり、出射光の角度が変わってしまう。本発明において特に倍音吸収が大きいアルキル基の水素を重水素で置換した化合物形態を探ると、吸収の領域が長波長側にずれてこの現象を有効に防止することができる。









#### (作 用)

本発明によれば、大きな双極子モーメントのため反転対称中心の結晶を形成する傾向の強い有機化合物にカルバミン酸エステル基を導入することによって対称性を低下させ、広波長域において二次の非線形光学効果に対して活性な材質に転化させた新規物性の非線形光学材料が提供される。

8

強度比で表した。その結果を第 1 表に示す。

第1表

例	化 合 物 形 態	カットオフ波長 (nm)	SHG強度 (対尿素比)
実施例1	 $\text{NHCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	400	5
実施例2	 $\text{NHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	390	50
実施例3	 $\text{NHCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	390	5
実施例4	 $\text{NHCOOCH}(\text{CH}_3)_2$	380	130
実施例5	 $\text{NHCOOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	380	100
実施例6	 $\text{NHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	380	100
実施例7	 $\text{NHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	380	5
実施例8	 $\text{NHCOOC}(\text{CH}_3)_2$	380	5
比較例	MNA	500	60

## 〔発明の効果〕

以上のとおり、ニトロフェニルカルバミン酸エステル誘導体は、カットオフ波長が短波長域に存在するにもかかわらず、非常に大きな二次の超分子分極率 $\beta$ を有し、またその結晶は反転対称中心がなく、その中で分子が互いの双極子モーメントを打ち消し合わず有効に活かせるようなよい配向を示すため、尿素に比べ高いSHG効率を示す。

従って、波長変換素子、光制御素子などの非線形光学効果及び電気光学効果を利用した各種の光機能素子材料として様々な用途が広波長域で期待できる。

出願人 宮 田 清 蔵 (外2名)

代理人 弁理士 高 畑 正 也